

WEST

☐ Generate Collection

Print

JP 5-171084

L7: Entry 356 of 460

File: DWPI

Jul 9, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-252974

DERWENT-WEEK: 199332

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resist resin compsn. for chemical plating in PCB prodn. - comprises epoxy! resin having glycidyl ether gps., oxirane ring contg. cpd., thermo-latent cationic polymerisation initiator and photosensitive initiator

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

NIPPON SODA CO

NIPS

PRIORITY-DATA: 1991JP-0354991 (December 20, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 05171084 A

July 9, 1993

013

C09D011/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 05171084A

December 20, 1991

1991JP-0354991

INT-CL (IPC): C08G 59/20; C08G 59/68; C09D 11/02; H05K 3/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05171084A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises component (A), (B) and (C). (A) comprises epoxy resin (viscosity at 25 deg.C: over 150 poise) having at least two glycidyl ether gps. which are directly combined with a aromatic ring in one molecule. (B) comprises an oxirane ring-contg. cpd. having a b.pt. of above 140 deg.C and mol.wt. of under 500. (C) comprises thermolatent cationic polymerisation initiator. (D) comprises photosensitive cationic polymerisation initiator. The (A) content is 90-40 wt.pts. to 100 wt.pts. (A) and (B), and the (C) and (D) content is 0.1-10 wt.pts. 100 pts.wt. resin comprising the other resin component added to (A) and (B).

USE/ADVANTAGE - Used for chemical plating in the prodn. of PCB's by the full additive, partial additive process and the build-up processes. It is used for a thick film resist, and has improved viscosity stability with time, curing rate and printing property. The resist resin compsn. forms resist patterns for chemical plating in thick film thickness by screen printing and forms circuit patterns having a large conductor thickness. The resist resin compsn. has good resolution, printing property, plating liq. resistance and resistance to staining by the plating liq., etc..

In an example the resin compsn. comprises 20 pts.wt. Epikote 1001 (RTM: epoxy resin) (component A, (a-1)), 40 pts.wt. EOCN103(RTM: cresol-novolak epoxy resin)(component A, (a-3)), 20 pts.wt. p-t-butyl phenylglycidyl ether (component B, (b-1)), 20 pts.wt. tripropylene glycol diglycidyl ether (component B, (b-3)), 2 pts.wt. cpd. of the formula (I) (component C, (c-1)), 3 pts.wt. 50%-triphenylsulphonium hexafluoroantimonate in propylene carbonate (component D), 3 pts.wt. fine powdery (filler), 5 pts.wt. zirconium silicate (filler), 5 pts.wt. barium sulphate (filler), 1 pt.wt. C black (colouring agent), 1.5 pts.wt. silicone oil (defoaming agent) and 2.5 pts.wt. acrylic acid ester copolymer (levelling agent).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-171084

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|-----------|----|--------|
| C 0 9 D 11/00 | PTE | 7415-4J | | |
| C 0 8 G 59/20 | NHQ | 8416-4J | | |
| 59/68 | NKL | 8416-4J | | |
| C 0 9 D 11/02 | PTV | 7415-4J | | |
| // H 0 5 K 3/18 | | D 7511-4E | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全13頁)

(21)出願番号 特願平3-354991

(22)出願日 平成3年(1991)12月20日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 高橋 栄治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 森川 隆男

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 小林 英一郎

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(74)代理人 弁理士 横山 吉美 (外1名)

(54)【発明の名称】 化学めっき用レジスト樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】速硬化性、解像性に優れた厚膜形成可能な化学めっき用レジスト樹脂組成物を提供する。

【構成】成分A：25℃における粘度が150ポイズ以上の、1分子中に少なくとも2個のグリシジルエーテル基を有し、かつ、このグリシジルエーテル基が香環に直接結合したエポキシ樹脂、成分B：沸点が140℃以上、かつ、分子量が500以下のオキシラ環含有化合物、成分C：熱潜在性カチオン重合開始剤、及び成分D：光感知性カチオン重合開始剤を主成分として含有してなる化学めっき用レジスト樹脂組成物。

【効果】本発明の該樹脂組成物は、速硬化性、解像性に極めて優れ、かつ厚膜の化学めっき用レジストパターンをスクリーン印刷法で形成することができ、アディティブ法による導体厚みの大きい回路パターンの合理的な形成を可能にする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記成分A、B、C及びDを含有することを特徴とする化学めっき用レジスト樹脂組成物。

成分A：25℃における粘度が150ポイズ以上の、1分子中に少なくとも2個のグリシジルエーテル基を有し、かつ、このグリシジルエーテル基が芳香環に直接結合したエポキシ樹脂

成分B：沸点が140℃以上、かつ、分子量が500以下のオキシラン環含有化合物

成分C：熱潜在性カチオン重合開始剤

成分D：光感知性カチオン重合開始剤

【請求項2】成分Aと成分Bとの合計100重量部中、成分Aが90～40重量部であり、かつ、成分Aと成分Bとの合計にその他の樹脂分を加えた全樹脂分100重量部に対し、成分Cが0.1～10重量部、成分Dが0.1～10重量部である請求項1記載の化学めっき用レジスト樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エポキシ樹脂を主硬化成分とする化学めっき用レジスト樹脂組成物に係り、更に詳しくは、粘度の経時安定性、硬化速度、印刷性が改善された厚膜形成可能なカチオン重合系の化学めっき用のレジストインキ組成物に関する。本発明は、化学めっき法により回路を形成する工程を含むフルアディティブ法やパートリーアディティブ法、さらには、積み上げ方式で多層化するビルドアップ法（以下、これらを単に「アディティブ法」と総称する。）によるプリント配線板製造の化学めっき用レジストインキとして、特に厚膜レジスト用として好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の製造法として、導通回路及びスルホール導通めっきを化学めっきで形成するアディティブ法がある。アディティブ法においては、化学めっき用レジストが使用されるが、これらの化学めっき用レジスト樹脂組成物として、熱硬化型のエポキシ樹脂組成物（特開昭54-013574号公報、特開昭58-009398号公報、特開昭59-117196号公報等参照）が開示されている。更に、光硬化型のエポキシ樹脂組成物が特開昭62-273221号公報、特開昭62-273226号公報に開示されている。しかし、光硬化型カチオン重合開始剤と熱潜在性カチオン重合開始剤を併用し、その速硬化性と厚膜硬化性を兼ね備え、粘度の安定性を活かし、解像性に優れた厚膜形成が可能な化学めっき用レジストインキは知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】アディティブ法においては、過酷な化学メッキ条件に耐えるレジストを基板上の回路形成部以外に形成することが要求される。そして、回路形成には、一般に化学めっきが採用されてい

2

る。この回路形成に使用する化学めっき液は、析出するめっき膜の伸び率や抗張力等の特性を向上させるために、銅塩、錯化剤、還元剤およびpH調整剤からなる基本組成に、特殊な添加剤を配合したものである（特公昭56-027594号公報等参照）。回路形成は、温度65℃以上、かつ、20℃においてpH値が11以上の前記化学めっき液に10時間以上基板を浸漬する極めて厳しい条件で行われる。したがって、化学めっき用レジストには、前記化学めっき条件に耐えるばかりでなく、銅の析出異常やめっき膜の伸び率低下の原因となるレジスト構成成分の溶出によるめっき液の汚染を防止する耐めっき液性が要求される。また、このレジストは、永久レジストとしても使用されることから、電気絶縁性、耐溶剤性、半田耐熱性、耐湿性等の永久レジストに要求される諸特性も要求される。上記従来技術は、以上のような特性を満足すべく提案されたもので、エポキシ樹脂を基本とすることによって諸特性のバランスがとれた良い結果が得られている。

【0004】しかしながら、銅回路として70μm以上の厚みを必要とする場合があり、この場合にはめっきレジストの厚膜も70μm程度の厚みが求められる。このような場合には、従来のレジストインキを使用したスクリーン印刷では膜厚形成ができず、写真法画像形成プロセスを何回も繰り返してフォトリソを塗り重ねるという方法でレジスト層を形成しており、低レベルの歩留り、量産化の困難性が問題となっていた。

【0005】熱硬化型のエポキシ樹脂を基本とするレジストインキは、印刷時の粘度変化を最小とするために、既存の速硬化性硬化剤が使用できず硬化には、例えば120℃～180℃で30分以上の高温長時間を要し、印刷されたインキが加熱硬化時に流れたり、基材に浸透したりして、回路間隔が狭くなって解像性が低下し易い欠点があるこのため、実用化されている熱硬化型のレジストインキでは、固形あるいは高粘度のエポキシ樹脂を揮発性の有機溶剤で希釈した液状組成物をその基本組成とし、加熱硬化時に急速に有機溶剤を揮発させて粘度を増加させ、インキの流れの低減を図っている。このため、作業環境に悪影響を及ぼす問題点もあった。

【0006】一方、紫外線硬化型エポキシ系を基本とするレジストは、硬化時間が極めて短時間であることからインキの流れが少なく、解像性が良好であるため、工業的に有用であるが、塗布したレジスト層の下部までの光透過が必要であるにもかかわらず識別性や印刷特性の向上のため、顔料、充填剤が添加されるので、厚膜硬化は信頼性の面で限界があった。この厚膜硬化性の改良として、熱硬化型の硬化剤を併用することが好ましいが、従来から利用されてきたエポキシ樹脂の硬化剤であるアミン、アミド、イミダゾール、BF₃アミンコンプレックス等の窒素原子を有する化合物は、いずれも塩基性の高い化合物であって、カチオン重合の阻害作用が強い

良好な硬化物が得られず、またカルボン酸や酸無水物の系では、粘度の経時変化が大き過ぎるために印刷安定性に劣る問題、フェノール化合物では硬化温度が高すぎる、硬化が遅すぎる等の問題、あるいは、メルカプト系化合物の臭気の問題等満足な結果が得られるものはなかった。以上のように、従来からあるレジストインキでは、熱硬化型は硬化時の流れや浸透による解像性の低下あるいは含有する有機溶剤の揮発による体積減少や発泡・ピンホールのため、一方、紫外線硬化型は光の透過の限界のため、40 μ m以上の膜厚で解像性の良いパターンの形成は実用的に困難であった。

【0007】本発明は、速硬化性で粘度の経時変化が少なく、解像性に優れ、回路間への銅の異常析出のない、耐めっき液性に優れた厚膜硬化可能な化学めっき用レジスト樹脂組成物を提供することをその目的とする。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、熱潜在性カチオン重合開始剤と光感知性カチオン重合開始剤とを併用した硬化剤系を用い、官能基が芳香環に直結したエポキシ化合物を主硬化成分としたスクリーン印刷用樹脂組成物が、光硬化の速硬化性と熱硬化の厚膜硬化性によって、70 μ m以上の厚膜が形成でき、解像性にも優れ、耐めっき液性及び電気絶縁性に優れることを見出し、本発明を完成した。本発明は、下記成分A、B、C及びDを含有することを特徴とする化学めっき用レジスト樹脂組成物である。

成分A：25℃における粘度が150ポイズ以上の、1分子中に少なくとも2個のグリシジルエーテル基を有し、かつ、このグリシジルエーテル基が芳香環に直接結合したエポキシ樹脂

成分B：沸点が140℃以上、かつ、分子量が500以下のオキシラン環含有化合物

成分C：熱潜在性カチオン重合開始剤

成分D：光感知性カチオン重合開始剤

【0009】本発明において、成分Aのエポキシ樹脂は、主硬化成分であり、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のように、25℃における粘度が150ポイズ以上の1分子中に2個以上の芳香環に直結したグリシジルエーテル基を有する多官能エポキシ樹脂である。具体的には、下記の市販品を例示することができる。

【0010】(1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(a) 油化シェルエポキシ(株)社製

商品名：エピコート830、同834、同836、同840、同1001、同1002、同1004、同1007、同1009、同1010

(b) チバガイギー社製

商品名：アラルダイドYG280、同6010、同60

20、同6030、同6040、同6060、同6071、同6075、同6084、同6097、同7065、同7071、同7072、同7097

(c) ダウ・ケミカル社製

商品名：DER337、同557、同660、同661、同662、同664、同668、同669

【0011】(d) 大日本インキ化学工業(株)社製

商品名：エピクロン860、同900、同1050、同3050、同4050、同7050

(e) 東都化成(株)社製

商品名：エボトートYD-128S、同YD-134、同YD-011、同YD-012、同YD-014、同YD-017、同YD-019同YD-020、同YD-7011、同YD-7014、同YD-7017、同YD-7019、同YD-7020

(f) ユニオンカーバイト社製

商品名：ベークライトEKR-2002、同EKR-2003、同ERR-2010、同EKRB-2014、同EKRA-2018、同EKRA-2053、同ERLA-2600

【0012】(g) セラニーズ社製

商品名：エピリッツ515B、同520-C、同522-C、同530-C、同540-C、同550、同560

(h) リチャード・ケミカル社製

商品名：エボタフ37-141、同37-144、同37-300、同37-301、同37-302、同37-304、同37-307、同37-309

(i) 三井石油化学エポキシ(株)社製

商品名：エボミックR-144、同R-301、同R-302、同R-304、同R-307、同R-309

【0013】(2) ノボラック型エポキシ樹脂

(a) 油化シェルエポキシ(株)社製

商品名：エピコート154

(b) チバガイギー社製

商品名：EPN-1138、ECN-1235、同1273、同1280、同1299、XU-158

(c) ダウ・ケミカル社製

商品名：DEN-438、同439

【0014】(d) 大日本インキ化学工業(株)社製

商品名：エピクロンN-673、同N-680、同N-695、同N-740

(e) 東都化成(株)社製

商品名：エボトートYDCN-701、同YDCN-702、同YDCN-703、同YDCN-704、同YDPN-601、同YDPN-602、同YDPN-638

(f) ユニオンカーバイト社製

商品名：EPR-0100、ERLB-0447、同0448

5

【0015】(g) セラニーズ社製

商品名: エピリッツ5155、同5156

(h) リチャード: ケミカル社製

商品名: エボタフ37-170

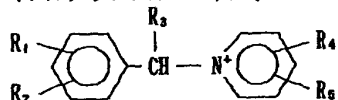
(i) 日本化薬(株)社製

商品名: EOCN-102、同103、同104

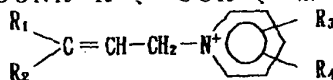
【0016】また、前記例示した以外でも、例えば、レゾルシノール、ビスフェノールF、フロログリシノール、その他のフェノール系化合物を縮合して得られる樹脂を骨格とし、分子中にグリシジルエーテル基を2個以上有するエポキシ樹脂で、25℃における粘度が150ポイズ以上のものも使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、1種の単独系又は2種以上の混合系で使用する事ができる。特に、多官能のノボラック型エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に比較して架橋密度が大きく、内部硬化性が良好であることにより、厚膜の形成が可能ばかりでなく、硬化速度が速く強靱な皮膜が得られるため、好ましく使用される。

【0017】成分Bのオキシラン環含有化合物は、組成物の粘度調整を目的とする反応性希釈剤として使用される。沸点が140℃以上、分子量500以下の分子内にオキシラン環を有する前記成分Aのエポキシ樹脂と相溶性、かつ、反応性の化合物である。例えば、エポキシモノマー及び高沸点、かつ、低分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは、1種の単独または2種以上の混合系で使用される。

【0018】特に、成分Aのエポキシ樹脂との相溶性及び反応性に優れ、かつ、粘度の低いエポキシモノマー、例えば、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フ*



(式中、R₁、R₂は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、R₃は水素原子、アルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₄、R₅は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、-CH₂CN、-CONR¹R²、-COR¹、-※



(式中、R₁は水素原子、アルキル基又はシアノ基を表し、R₂はアルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₃、R₄は、水素原子、ハロゲン原子、アル

6

*エニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリセリングリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、アロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールアロパントリグリシジルエーテル等が、好ましく使用される。更に好ましくは、分子内に芳香環を有するグリシジルエーテルが使用される。

【0019】成分Cの熱潜在性カチオン重合開始剤は、印刷温度では安定で活性種が実質的に発生せず、更に高温の特定の温度以上で急激にカチオンを発生してカチオン重合反応を開始させ、インキ状樹脂組成物を硬化せしめる化合物であり、各種スルホニウム塩、ヒリジニウム塩やアンモニウム塩等の各種含窒素化合物及びホスホニウム塩等が提案されている。すなわち、印刷温度ではインキ状樹脂組成物の粘度が殆ど変化せず安定して印刷ができ、その後の加熱処理によって、従来の熱重合開始剤よりも遙かに短時間で硬化できるものである。印刷温度での粘度安定性は、数時間以上必要であるが、特に常温で数カ月以上の安定性のあるものは1液型組成物とすることができ好適である。

【0020】熱潜在性カチオン重合開始剤の例としては、以下の含窒素化合物及びスルホニウム塩、アンモニウム塩又はホスホニウム塩である。含窒素化合物として、下記の一般式(1)~(6)で示されるものが挙げられる。

【0021】

【化1】



※COOR¹ (R¹、R²はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換されてもよいフェニル基又は置換されてもよいベンジル基を表す)及び置換若しくは未置換のフェニル基又はベンジル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆又はBF₄を表す。]

【0022】

【化2】



★キル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、-CH₂CN、-CONR¹R²、-COR¹、-COOR¹ (R¹、R²はそれぞれ水素原子、アルキル

7

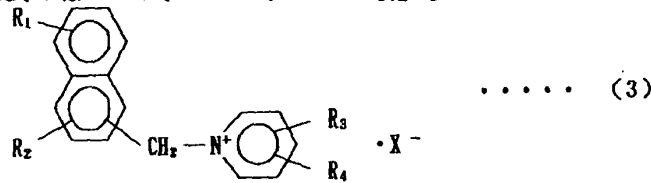
8

基、置換されてもよいフェニル基又は置換されてもよいベンジル基を表す) 及び置換若しくは未置換のフェニル基又はベンジル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、P*

* F₆ 又はBF₄ を表す。]

【0023】

【化3】

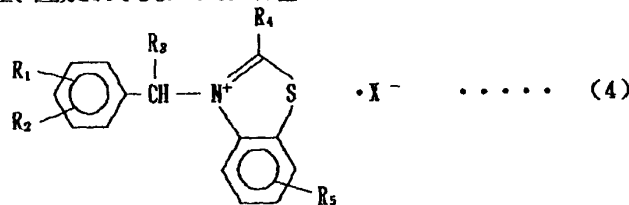


〔式中、R₁、R₂ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R₃、R₄ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、-CH₂CN、シアノ基、ビニル基、ニトロ基、-CONR¹、R²、-COR¹、-COOR¹ (R¹、R² はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換されてもよいフェニル基※

10※又は 置換されてもよいベンジル基を表す) 及び置換若しくは未置換のフェニル基又はベンジル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。]

【0024】

【化4】

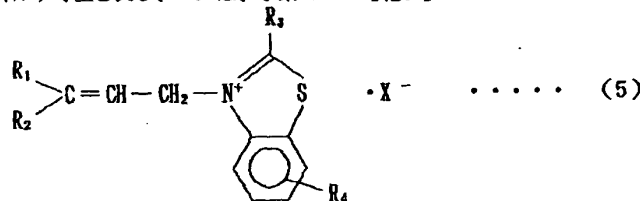


〔式中、R₁、R₁ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、R₃ は水素原子、アルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₄ は水素原子、アルキル基、置換されてもよいフェニル基又はアルキルチオ基を表し、R₅ は、水素★

★原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。]

【0025】

【化5】

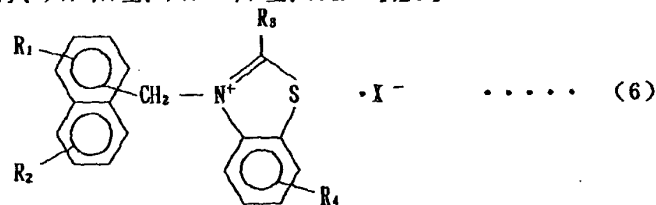


〔式中、R₁ は水素原子、アルキル基またはシアノ基を表し、R₂ はアルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₃ は、水素原子、アルキル基又は置換されてもよいフェニル基又はアルキルチオ基を表し、R₄ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、☆40

☆ニトロ、シアノ基、フェニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。]

【0026】

【化6】



〔式中、R₁、R₂ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R₃ は、水素原子、アルキル基又は置換されてもよいフェニル基又はアルキル

◆チオ基を表し、R₄ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、XはS

bF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。]

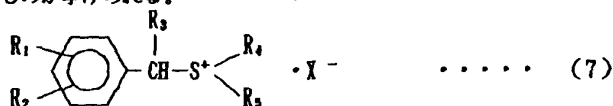
*【0028】

【0027】また、スルホニウム塩として、下記の一般

【化7】

式(7)～(11)で示されるものが挙げられる。

*



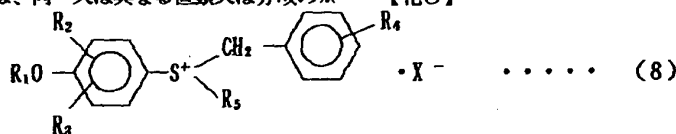
〔式中、R₁、R₂ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル

※アルキル基であり、R₄ と R₅ は一体となって結合してもよく、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。〕

基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、R₃ は水素原子、アルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₄、R₅ は、同一又は異なる直鎖又は分岐の※

【0029】

【化8】

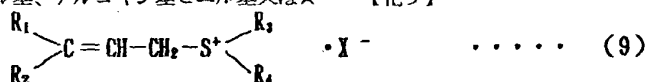


〔式中、R₁ は水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基、ベンジル基、フェニル基、ベンジルカルボニル基又はベンゾイル基を表し、R₂、R₃ は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、R₄ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基ビニル基又は☆

★ニトロ基を表し、R₅ はアルキル基又は置換されてもよいベンジル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。〕

【0030】

【化9】

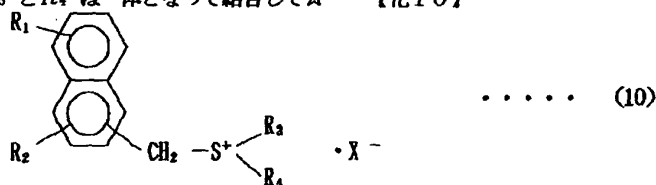


〔式中、R₁ は水素原子、アルキル基又はシアノ基を表し、R₂ はアルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₃、R₄ は、同一又は異なる直鎖又は分岐のアルキル基であり、R₃ と R₄ は一体となって結合して☆

☆もよく、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。〕

【0031】

【化10】

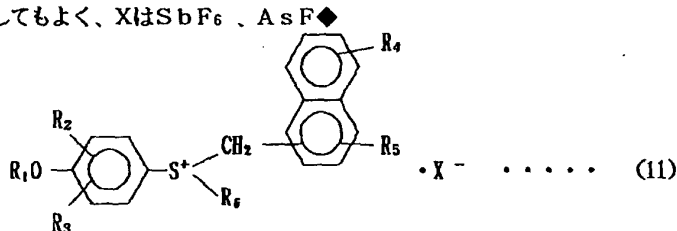


〔式中、R₁、R₂ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R₃、R₄ は、同一又は異なる直鎖又は分岐のアルキル基であり、R₃ と R₄ は一体となって結合してもよく、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。〕

◆6、PF₆ 又はBF₄ を表す。〕

【0032】

【化11】

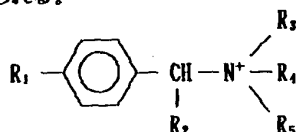


〔式中、R₁ は水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基、ベンジル基、フェニル基、ベンジルカルボニル基又はベンゾイル基を表し、R₂、R₃ は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、R₄、R₅ は、水

*素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R₆ はアルキル基又は置換されてもよいベンジル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す。〕

11

【0033】アンモニウム塩として、下記の一般式(12)で示されるものが挙げられる。



〔式中、R₁ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、R₂ は、水素原子、アルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₃ は、置換されてもよい直鎖又は分岐のアルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₄、R₅ は、直鎖又は分岐のアルキル基で一体となって結合して※

* 【0034】
【化12】

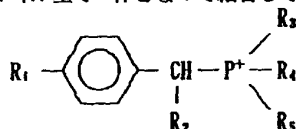
・X⁻ (12)

※もよく、XはSbF₆、AsF₆、PF₆又はBF₄を表す。]

10 【0035】ホスホニウム塩として、下記の一般式(13)で示されるものが挙げられる。

【0036】

【化13】



・X⁻ (13)

〔式中、R₁ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、R₂ は水素原子、アルキル基又は置換されてもよいフェニル基を表し、R₃、R₄、R₅ は置換されてもよいフェニル基及びアルキル基を表し、XはSbF₆、AsF₆、PF₆又はBF₄を表す。〕

【0037】これらの一般式(1)～(13)で表される化合物は、熱潜在性カチオン重合開始剤として、それらの単独若しくは2種以上の併用で使用することができる。この内、芳香環が直接硫黄原子と結合したスルホニウム塩、分子中に水酸基やカルボキシル基を有するスルホニウム塩、ビリジニウム塩、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩あるいは上記化合物の置換基が分子量500以上の高分子の残基である化合物が、低臭性と活性の点ですぐれており好適に使用できる。

【0038】成分Dの光感知性カチオン重合開始剤は、例えば、第VIIa族元素の芳香族オニウム塩、第VIa族元素の芳香族オニウム塩、第Va族元素の芳香族オニウム塩等(特公昭52-014277号公報、特公昭52-014277号公報、特公昭52-014277号公報等参照)である。具体的には、テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェニルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム等が、単独あるいは2種以上の併用で使用される。

【0039】本発明において、前記成分以外に所望により各種の樹脂分及び増感剤、充填剤、着色料、粘度調整剤、消泡剤、レベリング剤、溶剤等の添加剤を添加することができる。これらの樹脂分として、組成物の硬化性、印刷特性やレジスト物性の改善が期待できる前記成★50

20★分以外のカチオン重合可能な化合物、例えば、各種ビニルエーテル化合物、ラクトン類のような各種環状化合物、あるいは、(メタ)アクリレートのようなラジカル重合可能な化合物が使用でき、これらは成分Aのエポキシ樹脂100重量部に対し100重量部を超えない範囲で使用される。増感剤としては、アントラセン、ベリレン、チオキサントン、ベンゾフェノン及びそれらの誘導体が知られている。また、成分C及び成分Dの他成分への相溶性を向上させるために、成分C、成分Dの溶剤として、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、セロソルブ類等が使用できる。

30 【0040】充填剤として、例えば、シリカ、親油性シリカ、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラス等を挙げることができる。着色料として、例えば、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料；プリリアントカーミン6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料；ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料などが挙げられる。

40 【0041】粘度調整剤として、ベントナイト、シリカゲル、酸化アルミニウム粉末等を、消泡剤として、シリコンオイルを、また、レベング剤として、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、非水系のアクリル共重合体等を挙げることができる。これらの添加剤は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲、好ましくは、全樹脂分100重量部に対し200重量部以下、更に好ましくは100重量部以下の範囲で添加使用することがで

きる。

【0042】本発明において、前記成分A、B、C及びDの配合割合は、成分AとBとの合計100重量部中、成分A90～40重量部であり、成分AとBとの合計又はその他の樹脂分を加えた全樹脂分100重量部に対し、成分C 0.1～10重量部、成分D 0.1～10重量部である。本発明の組成物は、紫外線等の照射による光硬化によって特に表面を硬化して流動を防止した後、更に50℃以上の熱潜在カチオン重合開始剤の種類に応じた温度に加熱することにより、目的の硬化皮膜となる。

【0043】

【作用】本発明は、前記したように多官能エポキシ樹脂（成分A）、反応性希釈剤（成分B）熱潜在性カチオン重合開始剤（成分C）及び光感知性カチオン重合開始剤（成分D）からなる基本組成を特徴とするアディティブ法によるプリント配線板の製造に使用される化学銅めっき用の厚膜用レジストインキ組成物である。

【0044】本発明において、成分Aの多官能エポキシ樹脂は、カチオン重合性に優れ、架橋密度の大きな強靱な硬化皮膜（レジスト皮膜）を形成する。この硬化皮膜は、使用条件下の前記化学銅めっき液に対して極めて安定である。更に、一般に、常温において高粘度液体又は固体であり、また、常温付近での粘度の温度依存性が小さいので、組成物を適当な希釈剤を用いてスクリーン印刷用インキとして好適な粘度に調整することが容易である。25℃における粘度が150ポイズ未満の、すなわち、エポキシ当量の小さい低分子量エポキシ樹脂のみの使用は、強靱な硬化皮膜が得られるものの被覆時にハジキ等の欠陥を生じ易く、平滑な硬化皮膜を形成するには適当ではない。また、スクリーン印刷用インキとした場合、粘度が低く、かつ粘度の温度依存性が大きいので、印刷時のニジミ、ハジキ、ダレなどにより解像性が低下する。したがって、低分子量エポキシ樹脂の単独使用では、目的とする化学めっき用レジストとしての性能を充足する硬化皮膜を得ることができない。

【0045】成分Bのオキシラン環含有化合物は、前記成分Aと相溶性を有する反応性希釈剤であり、最小限の使用量で樹脂組成物の粘度を調整する。したがって、前記成分Aの多官能エポキシ樹脂の特性を低下させることなく樹脂組成物の粘度を調整することができる。反応性希釈剤として、低沸点のオキシラン環含有化合物は、樹脂組成物の調製時に蒸発し組成が変化し易いので、目的とする樹脂組成を構成するのが困難である。また、粘度が過大なオキシラン環含有化合物は、それ自体の粘度が

大きく樹脂組成物の粘度調整には適当ではない。したがって、成分Bとしては、沸点が140℃以上、分子量が500以下のオキシラン環含有化合物が好適である。

【0046】成分Cの熱潜在性カチオン重合開始剤は、常温で安定で、ある温度以上に加熱されると、急激にカチオンを発生し、成分A及びBのオキシラン環を開環し、重合を開始させる速硬化性熱カチオン重合開始剤である。

【0047】成分Dの光感知性カチオン重合開始剤は紫外線等の光照射によって、カチオンを発生し、成分A及び成分Bのオキシラン環を開環し、重合を開始させる。本発明において、前記選択された成分Aの多官能エポキシ樹脂、成分Bのオキシラン環含有化合物、成分Cの熱潜在性カチオン重合開始剤及び成分Dの光感知性カチオン重合開始剤の組み合わせにより、常温では安定で粘度変化が殆どない組成物が得られる。そしてこの組成物は、紫外線等の光照射によって、形状を維持したまま急速に硬化でき、次いで、特定の温度以上に加熱することにより、光が十分に到達できない厚膜の下部でも、急激にカチオン重合を開始して硬化することができ、インキの流動や浸透による解像性の低下を防止することができると同時に厚膜硬化も可能となる。更に、過酷な条件下にある化学銅めっき液に対し、極めて安定な硬化皮膜が得られアディティブ法による高密度で厚い導体の回路形成を工業的に行うことができる。

【0048】

【実施例】本発明を、実施例及び比較例により、更に具体的に説明する。ただし、本発明の範囲は、以下の実施例により何等限定されるものではない。

【0049】〔1〕化学めっき用レジスト樹脂組成物の調製

成分Aに相当する多官能エポキシ樹脂、成分Bに相当するオキシラン環含有化合物に成分Cの熱潜在性カチオン重合開始剤、成分Dの光感知性カチオン重合開始剤及び各種添加剤を加え、スクリーン印刷用インキとしての使用形態の化学めっき用レジスト樹脂組成物の本発明試料（A-1）～（A-6）及び比較試料（C-1）～（C-5）を調製した。樹脂組成物の調製に用いた各成分と配合を表1に示す。各試料は、表1に示す成分A～Dの所定量を添加して攪拌溶解し、次いで、その他の成分を添加混合した後、三本ロールを用いて混練して試料とした。

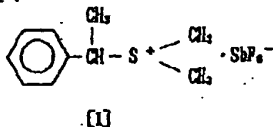
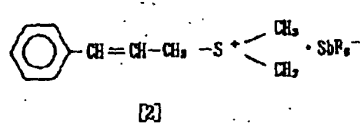
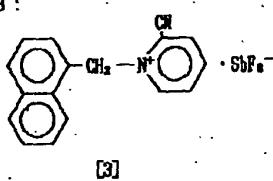
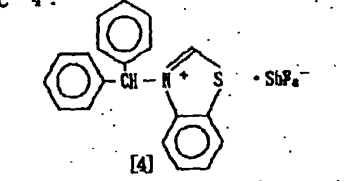
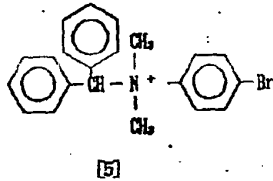
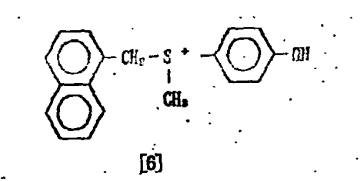
【0050】

【表101】

表 1 樹脂組成物配合割合(重量部)

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 試料番号 | | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 成分 A | a-1 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | 40 | 20 |
| | a-2 | | | | 40 | 30 | 40 | 40 | 40 | | | |
| | a-3 | 40 | 40 | 40 | | | | | | 30 | 30 | 40 |
| 成分 B | b-1 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | 20 | 20 |
| | b-2 | | | | | 20 | 10 | | | | | |
| | b-3 | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 | 10 | 20 | 20 | | | 20 |
| 成分 C | c-1 | 2 | | | | | 1 | | | | | |
| | c-2 | | 2 | | | | | | | | | |
| | c-3 | | | 2 | | | | | | | | |
| | c-4 | | | | 15 | | | | | | | |
| | c-5 | | | | | 15 | | | | | | |
| | c-6 | | | | | | 1 | | | | | |
| 成分 D | | 3 | 3 | 3 | 25 | 25 | 25 | | | | | 3 |
| 成分 X | | | | | | | | | | 30 | 30 | |
| 他硬化 剤成分 | Y-1 | | | | | | | 5 | | 4 | | |
| | Y-2 | | | | | | | 3 | | | 2 | |
| | Y-3 | | | | | | | | 9 | | 8 | |
| | Y-4 | | | | | | | | 0.5 | | 0.5 | |
| 添加剤 | Z-1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 45 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | Z-2 | 5 | 10 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Z-3 | 5 | 5 | | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Z-4 | | | 5 | | 5 | | | | | | |
| | Z-5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Z-6 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | Z-7 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |

表 1 の続き (表 1 の注釈)

| | |
|--------|---|
| 成分A | a-1: エピコート1001 (ビスフェノール型エポキシ樹脂、25℃で固形) a-2: エポトートYDPN638 (フェノールノボラック型エポキシ樹脂、25℃で固形) a-3: EOCN103 (クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、25℃で固形) |
| 成分B | b-1: p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル b-2: エピコート828 (ビスフェノール型エポキシ樹脂、平均分子量=370) b-3: トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル |
| 成分C | <div style="display: flex; flex-wrap: wrap;"> <div style="width: 50%;"> <p>c-1:</p>  <p>[1]</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>c-2:</p>  <p>[2]</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>c-3:</p>  <p>[3]</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>c-4:</p>  <p>[4]</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>c-5:</p>  <p>[5]</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>c-6:</p>  <p>[6]</p> </div> </div> |
| 成分D | D: ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウムのプロピレンカーボネート50% 溶液 |
| 成分X | X: 2-ブトキシエタノール (有機溶剤) |
| 他硬化剤成分 | Y-1: グシアンジアミド Y-2: 2, 4-ジアミノ-6 [2'-メチルイミダゾール (1')] エチル-S-トリアジン Y-3: ジアミノジフェニルメタン Y-4: 2-エチル-4-メチルイミダゾール |
| 添加剤 | Z-1: 酸化ケイ素微粉末 (充填剤) Z-2: ジルコニウムシリケート (充填剤) Z-3: 硫酸バリウム (充填剤) Z-4: タルク (着色剤) Z-5: カーボンブラック (着色剤) Z-6: シリコンオイル (消泡剤) Z-7: アクリル酸エステルコーポリマー (レベリング剤) |

【0052】〔2〕硬化性試験及び硬化皮膜の形成
スクリーン印刷と硬化

化学めっき用紙フェノール基材 (日立化成工業社製ACL-141) に回路巾、回路間隔ともに200 μm、乳剤厚70 μmのパターンを有する250 メッシュのステンレススクリーンを用いて印刷し、これを高圧水銀灯 (80W/cm×2灯) を用いて10秒間 (約2100mJ) 照射し、次いで、熱風循環式オープンで150℃、30分で加熱硬化した。比較例のアミン硬化型の熱硬化インキの硬化は、同一オープンで150℃、50分で加熱硬化した。また、C-5の紫外線硬化型インキは、高圧水銀灯 (80W/cm×50

40×2灯) を用いて活性光線を10秒間照射し、硬化させた。

【0053】〔3〕粗化

下記粗化液組成と浸漬条件で〔2〕のレジスト塗布基板を処理した。

(粗化液組成)

三酸化クロム : 30 g/l

濃硫酸 : 300 ml/l

フッ化ナトリウム : 30 g/l

(浸漬条件)

粗化液温度 : 40℃

浸漬時間 : 15分
 攪拌 : 空気吹き込み
 【0054】(4) 化学銅めっき試験体の調製
 前記(3)項で処理した各試料に、下記の条件で化学銅めっきを施し、化学銅めっき試験体を調製した。

(a) 化学銅めっき液組成

硫酸銅 : 8 g/l
 エチレンジアミン4酢酸 : 30 g/l
 3.7%ホルマリン液 : 3ml/l
 ポリエチレングリコール : 15ml/l
 α - α' ジピリジル : 20ml/l
 水酸化ナトリウム : pH12.8 (25℃)に調整する量
 水 : 全体を1lに調整する量

(b) 浸漬条件

化学銅めっき液温度 : 70℃
 浸漬時間 : 20時間
 攪拌 : 空気吹き込み

【0055】(5) 試験体の試験

前記(2)項で形成した硬化皮膜、(4)項の化学銅めっき処理後、硬化皮膜について、下記の試験を行い、その結果を表2に示した。

(a) 粘度

三本ロールで混練した試料をガラスびん中に密封して恒温水槽中で25℃に保持し、ビスコテスターVT-04型(リオン社製)2号ローターでその粘度を測定した。次いで、翌日、同様にして1日後の粘度を測定した。

(b) 印刷硬化皮膜の外観と厚さ

印刷及び硬化皮膜について、平滑性、光沢性及びハジキの有無を目視観察した。また、ニジミ、解像性及び印刷

パターンエッジ部の直線性を顕微鏡観察した。次いで、ダイヤルゲージで基板とレジスト塗布部の厚さを測定し、その差からレジスト膜厚の最大値を求めた。解像性は、回路幅及び回路間隔を実測し、回路幅0.18~0.20mm、回路間隔0.20~0.22mmの範囲にあるものを合格とした。前記(4)項で調製した試験体について、以下の評価をした。

【0056】(b) 耐銅めっき液性

1) 表面絶縁抵抗

硬化皮膜表面に導電ペーストを用い、JIS Z-3197の図2に準拠して櫛型回路パターンを形成し、DC 500V×1分印加の条件で初期表面絶縁抵抗値及び40℃×95%RH×24時間の吸湿試験後の表面絶縁抵抗値を実測した。

2) 密着性

試験体を260℃の半田浴に10秒間フローした後、硬化皮膜に1mm角のクロスカットを入れ、セロテープによる剥離試験を行った。

3) 耐溶剤性

試験体をメチルエチルケトンに3時間浸漬した後、外観の変色及び変質の有無を目視観察した。

【0057】(c) めっき析出状態

1) 回路間異常析出

顕微鏡を用い、回路間に析出した銅粒子の有無を観察した。

2) パターンエッジの直線性

化学銅めっきにより析出した銅回路のエッジ部を顕微鏡観察し、その直線性を評価した。

【0058】

【表2】

表2 レジスト特性

| | | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | | |
|----------|-------------|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 試料番号 | | | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 粘 度 | 製造直後 | | 370 | 380 | 380 | 470 | 440 | 490 | 410 | 400 | 430 | 420 | 420 |
| | 製造1日後 | | 370 | 380 | 390 | 470 | 450 | 490 | >2000 | >2000 | >2000 | >2000 | 420 |
| 印刷硬化被膜特性 | 平滑性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| | 光沢性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | ○ |
| | ハジキ | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ニジミ | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × |
| | 直線性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × |
| | 解像性 (mm) | 回路幅 | 0.19 ~0.20 | 0.19 ~0.20 | 0.19 ~0.20 | 0.19 ~0.20 | 0.19 ~0.20 | 0.19 ~0.20 | 0.15 ~0.17 | 0.14 ~0.17 | 0.16 ~0.18 | 0.16 ~0.18 | 0.17 ~0.19 |
| | | 回路間隔 | 0.20 ~0.21 | 0.20 ~0.21 | 0.20 ~0.21 | 0.20 ~0.21 | 0.20 ~0.21 | 0.20 ~0.21 | 0.23 ~0.25 | 0.23 ~0.26 | 0.22 ~0.24 | 0.22 ~0.24 | 0.21 ~0.23 |
| | 膜厚(μm) | | 76 | 75 | 72 | 70 | 76 | 74 | 35 | 37 | 42 | 39 | 55 |
| 耐めっき液性 | 表面抵抗値 | 初期値 | 8.1 ×10 ¹⁴ | 9.5 ×10 ¹⁴ | 7.2 ×10 ¹⁴ | 7.6 ×10 ¹⁴ | 8.3 ×10 ¹⁴ | 7.4 ×10 ¹⁴ | 7.5 ×10 ¹⁴ | 6.1 ×10 ¹⁴ | 7.3 ×10 ¹⁴ | 8.0 ×10 ¹⁴ | 6.2 ×10 ¹⁴ |
| | | 吸湿後 | 5.4 ×10 ¹⁴ | 7.3 ×10 ¹⁴ | 5.3 ×10 ¹⁴ | 5.7 ×10 ¹⁴ | 4.0 ×10 ¹⁴ | 5.7 ×10 ¹⁴ | 4.9 ×10 ¹⁴ | 5.3 ×10 ¹³ | 5.2 ×10 ¹⁴ | 6.5 ×10 ¹⁴ | 1.8 ×10 ¹⁴ |
| | | 密着性 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 100/ 100 | 20/ 100 |
| | | 耐溶剤性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| めっき析出状態 | 回路めっき異析出 | | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 | 有 | 無 | 無 | 無 |
| | エッジの着線性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × |

注

*: P/25℃

**: (Ω)

【0059】

【発明の効果】本発明の化学めっき用レジスト樹脂組成物を用いて製造したプリント配線板においては、前記実施例〔表2〕に示したように、成分Aの多官能エポキシ樹脂、成分Bのオキシラン環含有化合物、成分Cの熱潜在性カチオン重合開始剤及び成分Dの光感知性カチオン重合開始剤からなる基本組成物をスクリーン印刷インキとすることにより、導体厚みの高いアディティブ法のプ*50

*リント配線板が容易に製造できるようになった。すなわち、本発明の化学めっき用レジスト樹脂組成物を用いることにより、厚膜、速硬化性で高解像度の化学めっき用レジストパターンをスクリーン印刷法で形成することが可能となり、導体厚みの大きい回路パターンを形成することができ、解像性などの印刷特性、耐めっき液性、めっき液汚染性などの諸特性の何れもが、極めて優れている。

【0060】更に、本発明の化学めっき用レジストインキは、従来の30 μ m程度の膜厚では、更に、高解像性と速硬化性が得られるので、従来の光硬化エポキシ樹脂や熱硬化エポキシ樹脂からなる化学めっき用レジストインキが用いられていたプロセスにも使用し得るものであ

る。本発明は、アディティブ法によるプリント配線板の工業的な製造において従来困難で量産性の乏しかった導体厚みの大きいプリント配線板分野の新たな発展に寄与する化学めっき用レジスト樹脂組成物を提供するものであり、その産業的意義は極めて大きい。